

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 620 712

②1 N° d'enregistrement national : **88 12121**

⑤1 Int Cl⁴ : C 08 F 259/08; B 01 D 13/00 // C 08 F 114/22;
(C 08 F 259/08, 220:54, 226:06) (C 08 F 259:08, 220:12).

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 16 septembre 1988.

③0 Priorité : US, 18 septembre 1987, n° 098 422.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 12 du 24 mars 1989.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : Société dite : PENNWALT CORPORA-
TION. — US.

⑦2 Inventeur(s) : Donald Nellis Robinson; James Steven-
son Humphrey Jr.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Rinuy, Santarelli.

⑤4 Copolymères hydrophiles séquentiels de fluorure de vinylidène et de N-alkylacrylamides et leur procédé de
production.

⑤7 L'invention a trait à la chimie des polymères.

Elle concerne des copolymères séquentiels hydrophiles de
fluorure de vinylidène, d'un amide à non-saturation terminale
tel que le N,N-diméthylacrylamide et (à titre facultatif) d'un
méthacrylate d'alkyle tel que le méthacrylate de méthyle, ainsi
que leur procédé de production.

Application à la réalisation de membranes d'ultrafiltration.

R 2 620 712 - A1

La présente invention concerne dans son ensemble des copolymères hydrophiles de fluorure de vinylidène et elle a plus particulièrement trait à la production de copolymères hydrophiles séquentiels de fluorure de vinylidène avec des N-alkylacrylamides ou la 1-vinyl-2-pyrrolidinone et, à titre facultatif, un méthacrylate d'alkyle. Les polymères sont utiles dans la formation de membranes filtrantes, de revêtements, de films et de fibres.

Des polymères fluorocarbonés tels qu'un polyfluorure de vinylidène sont résistants à l'attaque chimique et biologique. Toutefois, ils sont hydrophobes, ce qui limite leurs possibilités d'utilisation dans la formation de membranes filtrantes. Une membrane hydrophile doit permettre le passage rapide du liquide lors de la filtration de solutions aqueuses. Les polymères hydrophobes sont également incompatibles avec de nombreux additifs pour polymères et de nombreux autres polymères.

La modification de ces polymères en vue de produire une membrane hydrophile est révélée dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 4 340 482. La surface d'un polymère préformé est traitée avec une base pour créer des sites actifs servant au greffage de réactifs hydrophiles tels que des amino-acides. Par exemple, un mélange de glycine, d'hydroxyde de sodium et d'eau est utilisé pour greffer la glycine sous la forme de l'ion glycinat à la surface d'une membrane microporeuse préformée en polyfluorure de vinylidène.

La présente invention propose un polymère de fluorure de vinylidène, et c'est le polymère proprement dit, plutôt que juste sa surface, qui est rendu hydrophile. Le polymère garde ses excellentes propriétés de résistance physique et chimique.

Conformément à la présente invention, il est proposé un copolymère hydrophile séquentiel comprenant

environ 70 à 99% en poids d'un polymère de fluorure de vinylidène préformé ayant réagi avec environ 1 à 30% en poids d'au moins un amide à non-saturation terminale choisi dans le groupe comprenant des N-(alkyle inférieur)-acrylamides, des N,N-di(alkyle inférieur)-acrylamides et la 1-vinyl-2-pyrrolidinone et 0 à environ 29% en poids d'un méthacrylate d'alkyle inférieur.

L'invention propose également un procédé de production d'un copolymère hydrophile séquentiel de fluorure de vinylidène et d'un amide à non-saturation terminale, qui consiste à polymériser du fluorure de vinylidène en émulsion aqueuse en présence d'un initiateur de radicaux libres pour former un latex de polymère de fluorure de vinylidène puis à ajouter un supplément d'initiateur de radicaux libres et environ 1 à 30% de monomère audit latex, sur la base du poids total du copolymère, ledit monomère comprenant au moins un amide à non-saturation terminale choisi dans le groupe comprenant des N-(alkyle inférieur)-acrylamides, des N,N-di(alkyle inférieur)-acrylamides et la 1-vinyl-2-pyrrolidinone et 0 à environ 29% en poids, sur la base du poids total de copolymère, d'un méthacrylate d'alkyle inférieur, et à polymériser le monomère émulsionné en présence dudit latex pour former un latex de copolymère dudit fluorure de vinylidène et dudit monomère.

Les copolymères de l'invention sont basés sur des polymères de fluorure de vinylidène qui sont à la fois stables quant à leur structure et chimiquement inertes et qui sont donc utiles pour la formation de membranes filtrantes microporeuses minces. Toutefois, des homopolymères de fluorure de vinylidène ont une faible perméabilité à l'eau. La réaction de ces polymères avec certains amides hydrophiles à non-saturation terminale donne des copolymères qui sont hydrophiles. Des membranes d'ultrafiltration formées à partir de ces copolymères ont une bien plus

grande perméabilité à l'eau. Les copolymères sont également plus compatibles à la fois avec d'autres polymères et avec des additifs pour polymères ayant de hautes énergies de surface, tels que des oxydes inorganiques. La réaction de mélanges de l'amide et d'un méthacrylate d'alkyle inférieur avec le polymère de fluorure de vinylidène donne des terpolymères qui, bien que moins hydrophiles que les copolymères d'amides, ont de façon surprenante une meilleure perméabilité à l'eau et une meilleure rétention des corps dissous.

Les copolymères de l'invention sont des copolymères séquentiels du fait qu'un latex de polymère de fluorure de vinylidène préformé est amené à réagir avec un amide hydrophile monomère à non-saturation terminale en présence d'initiateurs de radicaux libres, de sorte que dans le copolymère hydrophile résultant, l'amide (ou l'amide et l'acrylate) polymérisé est en liaison chimique avec le polymère de fluorure de vinylidène.

L'expression "polymère de fluorure de vinylidène" est utilisée dans le présent mémoire par souci de brièveté pour englober dans sa définition des homopolymères, et des copolymères avec d'autres monomères fluorocarbonés, normalement solides et de poids moléculaire élevé. Ces copolymères comprennent ceux qui renferment au moins 50 moles % de fluorure de vinylidène copolymérisées avec au moins un comonomère choisi dans le groupe comprenant le tétrafluoréthylène, le trifluoréthylène, le chlorotrifluoréthylène, l'hexafluoropropène, le fluorure de vinyle et le pentafluoroprène. Il s'agit par exemple de copolymères composés d'au moins environ 70 et jusqu'à 99 moles % de fluorure de vinylidène et, de façon correspondante de 1 à 30% de tétrafluoréthylène, comme révélé dans le brevet britannique N° 827 308 ; et d'environ 70 à 99% de fluorure de vinylidène et de 1 à 30% d'hexafluoropropène (voir par exemple le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 4 178 399) ;

et d'environ 70 à 99 moles % de fluorure de vinylidène et 1 à 30 moles % de trifluoréthylène. Des terpolymères de fluorure de vinylidène, d'hexafluoropropène et de tétrafluoréthylène, comme décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 2 968 649 et des terpolymères de fluorure de vinylidène, de trifluoréthylène et de tétrafluoréthylène sont également des exemples représentatifs de la classe de copolymères de fluorure de vinylidène que l'on peut utiliser comme polymères préformés dans la préparation des copolymères séquentiels dont il est question dans le présent mémoire.

Des procédés qui conviennent pour la préparation de ces polymères de fluorure de vinylidène sont connus dans l'art antérieur, comme décrit par exemple dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique N° 4 360 652 et 4 569 978. Dans ces procédés, environ 0,01 à 0,5% en poids, sur la base de la quantité totale de monomère devant être utilisé dans le procédé, d'un agent tensio-actif fluoré, environ 0,03 à 0,30% en poids, sur la base du monomère, d'une cire ou d'une huile saturée à longue chaîne (pour éviter l'adhésion du polymère à la surface du réacteur) et de l'eau désionisée sont chargés dans un réacteur qui est équipé d'un agitateur et d'un dispositif de réglage de la chaleur. La charge est débarrassée de l'oxygène par chauffage (100°C) et agitation (50 à 72 tr/min), purgée au repos, portée à la température désirée de réaction (60-95°C, de préférence 75°C). Une proportion d'environ 0,1 à 8% en poids, sur la base de la quantité totale de monomères utilisés dans le procédé, d'un agent de transfert de chaîne tel que le 2-propanol ou CCl_3F est ajoutée et la pression manométrique dans le réacteur est portée à une valeur de 1,4 à 7 MPa (de préférence à 4,55-5,95 MPa) par l'addition de monomère (fluorure de vinylidène plus tous comonomères). La polymérisation est déclenchée par l'addition d'un initiateur de radicaux libres tel que le peroxydicarbonate

de diisopropyle qui est émulsionné dans de l'eau additionnée d'un agent tensio-actif. Ensuite, le monomère, l'initiateur et, à titre facultatif, un supplément d'agent de transfert de chaîne sont ajoutés par portions ou en continu au réacteur pendant le cycle de polymérisation jusqu'à ce que la quantité désirée de monomère ait été polymérisée en formant un latex de polymère de fluorure de vinylidène.

Des amides monomères hydrophiles à non-saturation terminale qui sont avantageux à utiliser dans la présente invention comprennent la N-vinylpyrrolidinone et des N-alkylacrylamides dans lesquels l'un des atomes d'hydrogène portés par l'atome d'azote ou les deux sont remplacés par un groupe alkyle inférieur (C_1 à C_4). Des exemples de ces acrylamides sont le N-méthylacrylamide, le N-éthylacrylamide, le N-propylacrylamide, le N-butylacrylamide, le N,N-diméthylacrylamide et le N,N-diéthylacrylamide. On pourrait s'attendre à ce que l'acrylamide favorise lui aussi le caractère hydrophile, mais il ne réagit pas efficacement avec le polymère de fluorure de vinylidène.

Les copolymères séquentiels de l'invention peuvent aussi contenir un méthacrylate d'alkyle inférieur (C_1 à C_4) tel que le méthacrylate de méthyle. Les acrylates donnent des membranes qui ont une meilleure rétention des corps dissous et une meilleure perméabilité à l'eau bien que les polymères contenant un acrylate soient moins hydrophiles.

Il faut environ 1% d'amide pour créer un caractère hydrophile important. Des copolymères séquentiels contenant jusqu'à environ 30% en poids d'amides peuvent être préparés par le procédé de l'invention. Si le copolymère doit être utilisé pour former des membranes filtrantes, de moindres quantités d'amide doivent être utilisées parce que des quantités dépassant environ 20% ont pour effet que des membranes préparées à partir de tels

copolymères deviennent imperméables. Par conséquent, des compositions qui conviennent pour des membranes filtrantes doivent contenir environ 1 à 20% en poids d'amide, le reste étant formé de polymère de fluorure de vinylidène et, à titre facultatif, de méthacrylate d'alkyle en quantités allant jusqu'à environ 29% en poids. Des polymères contenant un méthacrylate d'alkyle que l'on apprécie pour des membranes renferment environ 70 à 90% en poids de motifs de polymère de fluorure de vinylidène, environ 5 à 15% en poids de motifs de polymère d'amide et environ 5 à 15% en poids de motifs de polymère de méthacrylate d'alkyle.

Tous les pourcentages indiqués ci-dessus sont basés sur le poids total de copolymère séquentiel.

L'amide (ou l'amide et l'acrylate) est ajouté après la formation du latex de polymère de fluorure de vinylidène. Il est souhaitable, mais non essentiel, d'ajouter l'amide à non-saturation terminale et, le cas échéant, l'acrylate au latex de polymère de fluorure de vinylidène dans le réacteur au terme de la polymérisation et, de préférence, aussitôt que le fluorure de vinylidène a été entièrement chargé dans le réacteur et avant que la pression dans le réacteur ne soit tombée. Non seulement cela est plus pratique, mais le degré de réaction entre le polymère de fluorure de vinylidène et le monomère ajouté est maximisé. Lorsque l'amide est utilisé seul, il est également avantageux d'ajouter rapidement la charge entière d'amide au réacteur pour obtenir le maximum de "rendement de copolymérisation" (c'est-à-dire le pourcentage de motifs de comonomères liés chimiquement au polymère de fluorure de vinylidène) en vue de minimiser la quantité d'homopolymère d'amide. La vitesse optimale d'addition de l'amide monomère varie selon l'échelle du procédé de polymérisation impliqué et cette vitesse peut être déterminée de façon empirique d'un cas à l'autre.

Ainsi, dans les exemples suivants, dans lesquels on utilise un réacteur de 7,57 l, une vitesse de charge du monomère de 101 grammes/minute a donné un rendement en copolymère de 98%, comparé à des rendements de 83% et de 87% seulement pour des vitesses respectives de 48 et de 36 grammes/minute. Toutefois, lorsque la charge de comonomère renferme également un méthacrylate d'alkyle, une addition rapide n'améliore pas le rendement de copolymérisation. D'autres facteurs qui affectent le rendement de copolymérisation sont la nature et la quantité de l'agent de transfert de chaîne et les rapports des corps réactionnels.

L'amide monomère peut être ajouté sous la forme d'une solution aqueuse et l'acrylate d'alkyle sous la forme d'une émulsion aqueuse. Si l'amide et l'acrylate sont tous deux utilisés, ils sont ajoutés sous la forme d'une émulsion aqueuse. L'initiateur de radicaux libres est ajouté à la fois pendant l'introduction du monomère et la polymérisation. On peut utiliser les mêmes pressions, les mêmes températures et les mêmes initiateurs que dans la polymérisation du fluorure de vinylidène. Les durées totales de réaction pour les deux polymérisations se situent généralement dans un intervalle de 1 à 8 heures et de préférence de 2 à 5 heures. La teneur en matières solides du latex varie généralement de 10 à 25% en poids.

D'autres détails de l'invention ressortent des exemples suivants, donnés à titre non limitatif, dans lesquels toutes les parties sont en poids, sauf spécification contraire.

Exemple 1

Copolymère séquentiel VF₂/DMA (85/15)

Une charge initiale constituée d'eau désionisée (4400 ml), d'une solution aqueuse à 1% en poids de perfluorooctanoate d'ammonium (agent tensio-actif, 100 ml) et d'une cire paraffinique (4 g) a été chargée dans un réacteur horizontal de 7,7 l équipé d'un agitateur en L à 4

pales en acier inoxydable, à entraînement électrique. La charge initiale a été désoxygénée par chauffage à 110°C sous agitation (72 tr/min) en utilisant un mélange de vapeur d'eau et d'eau dans la chemise du réacteur, et en procédant ensuite à la purge sans agitation. L'agitateur a été remis en marche à 72 tr/min et le réacteur a été refroidi à 75°C.

Une solution aqueuse à 5% en poids de 2-propanol (107 g) a été introduite par pompage dans le réacteur depuis une bouteille en acier inoxydable sous pression manométrique d'azote de 140 kPa.

Du fluorure de vinylidène (VF_2) sous pression manométrique de 5,6 MPa a été chargé dans le réacteur depuis une bouteille chaude placée sur une balance équipée d'un système de lecture numérique du poids, jusqu'à ce que la pression dans le réacteur ait atteint 4,55 MPa (environ 450 grammes de VF_2).

Une émulsion aqueuse d'initiateur refroidie, préparée en utilisant un agitateur ne produisant pas d'aération, et contenant du peroxydicarbonate de diisopropyle (IPP, 2% en poids) et un agent tensio-actif fluoré (perfluorooctanoate d'ammonium à 0,15% en poids), a été introduite par pompage dans le réacteur à un débit d'environ 8 ml/min. La polymérisation a débuté après une période d'induction de 18 minutes comme représenté par une chute de pression. Au cours de la polymérisation, l'émulsion d'initiateur a été chargée à une vitesse nécessaire pour entretenir la réaction (environ 2 ml/min) et du VF_2 a été chargé continuellement dans le réacteur pour maintenir la pression manométrique à 4,55 MPa jusqu'à ce qu'un total d'environ 1022 grammes, y compris la charge initiale, ait été introduit. Le temps nécessaire a été de 1 heure et 11 minutes. L'alimentation en VF_2 a ensuite été arrêtée.

Une solution aqueuse à 40% en poids de N,N-diméthylacrylamide (DMA) (450 g) a ensuite été rapidement

chargée dans le réacteur en une période de 5 minutes à un débit de 36 g/min depuis une bouteille en acier inoxydable, en utilisant une pression manométrique d'azote de 5,25 MPa. L'émulsion d'initiateur IPP (2% en poids) a été introduite par pompage dans le réacteur à un débit de 2 ml/min pendant l'alimentation en DMA puis pendant 30 minutes. De l'eau désionisée (35 ml) a été pompée dans la conduite de DMA pour refouler le DMA restant dans le réacteur. La pression manométrique s'est élevée à 5,53 MPa. Le rapport final VF₂/DMA a été de 85/15 (rapport pondéral) ou de 90/10 (rapport molaire). Le total des monomères VF₂ et DMA chargés a atteint 1202 g. La quantité totale d'émulsion d'Ipp utilisée a été de 387 ml (7,7 g d'IPP).

L'agitation dans le réacteur a été poursuivie à 75°C pendant deux heures après la fin de l'introduction de DMA. La pression manométrique s'est abaissée à 5,32 MPa. L'agitateur a ensuite été arrêté et le gaz résiduel a été chassé dans un séparateur chargé de glace humide et dans une tour chargée de carbone.

Le latex obtenu comme produit a été filtré sur une étamine et son poids a été de 4982 g, avec une teneur en matière solide de 14,2% et un pH de 3,9. Le coagulum sec pesait 41 g et les adhérences étaient de 2 g. Le rendement total en polymère a été de 749 g (63,2%). La vitesse moyenne de polymérisation a été de 36 grammes/litre/heure.

Le latex n'a pas pu être coagulé par congélation, et il a donc été séché dans un récipient garni de polymère "Téflon" dans une étuve à 90°C pendant une nuit. Une partie du copolymère résultant a été moulée par compression en un film flexible transparent, à 180°C. Une portion du film a été pesée et extraite à l'eau désionisée bouillante pour éliminer tout DMA polymérisé. L'extraire aqueux a été évaporé et le résidu (poly-DMA) a été séché et pesé. Le pourcentage d'extractibles a été calculé. Le rendement % en copolymère de DMA a ensuite été calculé

comme suit :

$$\text{Rendement} = \frac{(\% \text{ de DMA dans les monomères} - \% \text{ d'ex-tractibles du film})}{\% \text{ de DMA dans les monomères}} \times 100$$

L'absorption d'eau du film a été mesurée par pesée avant et après immersion dans l'eau pendant 24 heures.

Une membrane d'ultrafiltration a été réalisée par un procédé analogue à celui qui a été décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 4 384 047. Une solution du copolymère ci-dessus (20% en poids), de glycérol (5% en poids) et de phosphate de triéthyle (75% en poids) a été préparée par agitation avec un agitateur magnétique et chauffage à 108°C. La solution visqueuse transparente, après repos pour faire disparaître les bulles, a été coulée à 108°C sur une plaque de verre transparent de 30,48 x 30,48 cm, en utilisant un couteau Gardner réglé à 1,016 mm. On a laissé reposer la solution coulée en un lieu équipé d'une hotte pendant 5 minutes puis on l'a immergée dans un bain d'eau de ville à 15°C pendant 4 jours. Une couche supérieure cohérente s'est séparée de la membrane restante et elle a été découpée en un cercle de 90 mm de diamètre au moyen d'une matrice graduée en acier. La membrane a été testée au moyen d'un dispositif d'ultrafiltration à canaux minces Amicon TCF-10. Les résultats de l'essai sont reproduits sur le tableau 1.

Exemple 2

Copolymère séquentiel VF₂/DMA (90/10)

La synthèse a été analogue à celle qui est décrite dans l'exemple 1, excepté : 1) le rapport molaire VF₂/DMA qui a été de 90/10 en poids et de 93/7 en moles ; 2) aucun agent de transfert de chaîne n'a été utilisé ; 3) on a laissé une période de 32 minutes pour que la réaction s'achève entre la fin de l'étape 1 et le début de l'étape 2.

En ce qui concerne l'identité et les proportions des ingrédients, on a utilisé 913 g de VF_2 , 522 g d'émulsion aqueuse à 19,5% en poids de DMA et 293 ml d'émulsion à 2% en poids de IPP. La plage de pressions était de 4,69 à 0,7 MPa. Le réacteur a été purgé après l'étape 1 (polymérisation de VF_2) et une couche d'azote sous pression de 0,7 MPa a été créée pendant l'étape 2) (addition de DMA et réaction). La durée totale de réaction a été de 2 heures et 45 minutes. Le latex filtré pesait 5870 g avec une teneur en matière solide de 12,8%. Le rendement total en polymère, y compris les 9 g de coagulum et les 3 g d'adhérences, a été de 762 g (75%). La vitesse moyenne de polymérisation a été de 53 g/l/h. Les résultats des essais sont représentés sur le tableau 1.

Exemple 3

Copolymère séquentiel VF_2 /DMA (88/12)

La synthèse a été analogue à celle qui est décrite dans l'exemple 1, excepté : 1) le rapport des monomères VF_2 /DMA qui a été de 88/12 en poids et de 92/8 en moles, 2) l'agent de transfert de chaîne utilisé consistait en "ISOTRON[®]-11" (CFCl_3).

On a utilisé du VF_2 (1062 g), une solution à 50% de DMA (aqueuse, 286 g) et une émulsion à 2% en poids de IPP (492 ml). La plage de pression allait de 5,42 à 3,15 MPa. La durée totale de réaction a été de 2 heures et 20 minutes. Le latex filtré pesait 5621 g avec une teneur en matières solides de 18,9%. Le rendement total en polymère a été de 1136 g (94%). La vitesse moyenne de polymérisation a été de 96 g/l/h. Les résultats des essais sont représentés sur le tableau 1.

Exemple 4

Copolymère séquentiel VF_2 /DMA à 80/20

La synthèse a été analogue à celle qui est décrite dans l'exemple 1 excepté le rapport des monomères,

VF₂/DMA, qui a été de 80/20 en poids et de 96/14 en moles. En ce qui concerne l'identité et les proportions des ingrédients, on a utilisé une solution aqueuse à 5% en poids de 2-propanol (115 g), du VF₂ (957 g), une solution aqueuse à 40% en poids de DMA (597 g) et une émulsion à 2% en poids de IPP (365 ml). La plage de pression manométrique était de 4,55-5,42 MPa. La durée totale de réaction a été de 3 heures et 50 minutes. Le latex filtré pesait 530 g avec une teneur en matière solide de 13,9%. Le rendement en polymère total, y compris 33 g de coagulum et 3 g d'adhérences, a été de 774 g (64,7%). La vitesse moyenne de polymérisation a été de 36 g/l/h. Les résultats des essais sont représentés sur le tableau 1.

TABLEAU 1Copolymères hydrophiles VF₂/DMA

Exemple	1	2	3	4
5	VF ₂ /DMA	VF ₂ /DMA	VF ₂ /DMA	VF ₂ /DMA
Monomères	85/15	90/10	88/12	80/20
rapport pondéral	90/10	93/7	92/8	86/14
rapport molaire				
Vitesse de charge du comonomère (g/min)	36	101	48	80
10	5	2	3	3
Temps de charge du comonomère (min)				
Concentration de l'agent de transfert de chaîne (g/kg de monomère)	IPA, 4,5	Néant	CCl ₃ F, 76	IPA, 4,8
15	5,53-4,55	4,69-0,7*	5,42-3,15	5,42-4,55
Plage de pressions (MPa)				
Durée totale de réaction (h)	3,80	2,75	2,33	3,83
Rendement en copolymère, %	62	75	94	65
20	162	164	165	157
Température de fusion du copolymère (°C)				
Chaleur de fusion (J/g)	39	54	44	26
Absorption d'eau, %	7,6	2,05	4,4	12,4
Corps extractibles par l'eau, %	1,95	0,18	2,1	1,8
25	87	98	83	91
Rendement de copolymérisation de DMA, %				
Viscosité à l'état fondu (Kp)	—	—	20,0	—
30	180	230	—	180
Vitesse d'écoulement à l'état fondu (g/10 min)				
Temp. °C	3,7	2	—	5,6
21,6 kg				
%, N	—	—	1,76	—
DMA copolymérisé, %	—	—	12,4	—

TABIEAU 1 (suite)Copolymères hydrophiles VF₂/DMA

<u>Exemple</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>
5 Flux de H ₂ O à travers la membrane (140 kPa)				
initial (ml/cm ² /min)	0,875	0,19	0,17	0,33
final (ml/cm ² /min)	0,56	0,079	0,09	0,26
10 Solution à 0,1% de Bleu Dextran (140 kPa)				
flux (ml/cm ² /min)	0,15	0,067	0,08	0,22
réention %	95	>95	>95	>95
*Fin de réaction de l'étape 1				

Exemple 515 Terpolymère séquentiel VF₂/DMA/MMA (85/5/10)

La synthèse a été analogue à celle de l'exemple 1, excepté que l'on a utilisé trois monomères. VF₂/DMA/MMA dans un rapport en poids de 85/5/10 ou un rapport molaire de 90/7/3. L'agent de transfert de chaîne a consisté en ISOTRON-11 (CFCl₃). On a utilisé du VF₂ (1026 g), de l'ISOTRON-11 (86 g), une émulsion aqueuse (400 g) contenant 60 g de DMA, 120 g de MMA lavé avec une base et 0,4 g de "Surflon S111S" comme agent tensio-actif fluoré et une émulsion à 2% en poids d'IPP (676 ml). La plage de pressions allait de 6,26 à 4,27 MPa. La durée totale de réaction a été de 2 heures et 13 minutes. Le latex filtré pesait 5531 g avec une teneur en matière solide de 15,5% et un pH de 3,0. Le rendement total en polymère a été de 911 g (76%). La vitesse moyenne de polymérisation a été de 76 g/l/h. Les résultats des essais sont représentés sur le tableau 2.

Exemple 635 Terpolymère séquentiel VF₂/DMA/MMA (80/10/10)

La synthèse a été analogue à celle de l'exemple 5, excepté que la proportion VF₂/DMA/MMA des monomères a été de 80/10/10 en poids ou de 86/7/7 en moles.

On a utilisé du VF₂ (958 g), de l'ISOTRON-11 (86 g), une émulsion aqueuse contenant 120 g de DMA, 120 g de MMA lavé avec une base et 0,4 g d'agent tensio-actif fluoré "Surflon S11S" et une émulsion à 2% en poids d'IPP (385 ml). La plage de pressions allait de 5,81 à 4,51 MPa. La durée totale de réaction était de 2 heures et 25 minutes. Le latex filtré pesait 5449 g avec une teneur en matières solides de 15,2% et un pH égal à 3. Le rendement total en polymère a été de 901 g (75%). La vitesse moyenne de polymérisation a été de 71 g/l/h. Les résultats des essais sont représentés sur le tableau 2.

Exemple 7

Terpolymère séquentiel VF₂/DMA/MMA (70/10/20)

La synthèse a été analogue à celle de l'exemple 1, excepté que l'on a utilisé trois monomères : VF₂/DMA/MMA dans un rapport en poids de 70/10/20 ou un rapport en moles de 79/7/14. Aucun agent de transfert de chaîne n'a été utilisé. Du VF₂ (699 g) a été tout d'abord polymérisé et une durée de fin de réaction de 30 minutes a été observée avant l'addition de l'émulsion aqueuse amido-acrylique (600 g) contenant 33,3% en poids de MMA, 16,7% de DMA et 0,15% d'agent tensio-actif fluoré "Surflon S111S"). Le volume total d'émulsion d'initiateur IPP utilisé était de 459 ml (9,2 g d'IPP). La pression manométrique était comprise dans la plage de 4,65-2,38 MPa. La durée totale de réaction a été de 4 heures et 21 minutes. Le latex filtré pesait 5988 g avec une teneur en matières solides de 12,5% en poids et un pH de 4,0. Le rendement en polymère total a été de 776 g (77,6%), y compris 26 g de coagulum et 3 g d'adhérences. La vitesse moyenne de polymérisation a été de 35 g/l/h. Les résultats des essais sont représentés sur le tableau 2.

TABLEAU 2

Terpolymères hydrophiles VF₂/DMA/MMA

	Exemple	5	6	7	Témoin
5	Monomères rapport en poids rapport molaire	VF ₂ /DMA/MMA 85/5/10 90/3/7	VF ₂ /DMA/MMA 80/10/10 86/7/7	VF ₂ /DMA/MMA 70/10/20 79/7/14	VF ₂ 100% -
10	Vitesse d'alimenta- tion en comonomère (g/min)	90	60	2,5	-
	Temps d'alimenta- tion en comonomère (min)	2	4	120	-
15	Concentration de l'agent de transfert de chaîne (g/kg) par rapport aux monomères totaux	CCl ₃ F, 71	CCl ₃ F, 72	Néant	-
20	Plage de pressions (MPa)	6,27-4,27	5,81-4,51	4,65-2,38*	-
	Durée totale de réaction (h)	2,2	2,42	4,35	-
25	Rendement en terpo- lymère, %	76	75	78	-
	Température de fu- sion, °C	164	161	153	160
	Chaleur de fusion, (J/g)	41	32	21	51
30	Absorption d'eau, %	1,5	4,6	2,8	<0,1
	Corps extractibles par l'eau (%)	0,9	0,9	0,15	<0,1
	Rendement de copoly- mérisation du DMA, %	82	91	98,5	-
35	Viscosité à l'état fondu (Kp)	18,6	21,4	58,7 ^{200C}	-

TABIEAU 2 (suite)Terpolymères hydrophiles VF₂/DMA/MMA

<u>Exemple</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	<u>Témoin</u>
5 Vitesse d'écoulement à l'état fondu (g/10 min)	-	-	0,5 ^{180C} 21,6kg	1,2
N, %	0,92	1,90	1,9	-
10 DMA copolymérisé, %	6,5	13,4	13,4	-
Flux de H ₂ O à travers une membrane (140 kPa)				
initial (ml/cm ² /min)	1,3	1,8	0,25	0,083
final (ml/cm ² /min)	0,50	0,73	0,125	0,058
15 Solution à 0,1% de Bleu Dextran (140 kPa)				
flux (ml/cm ² /min)	0,43	0,34	0,125	0,058
rétenion, %	95	95	>95	95

*Fin de réaction dans l'étape 1.

20

Exemple 8Copolymère séquentiel VF₂/1-vinyl-2-pyrrolidinone
(VP) (85/15)

25

La synthèse a été analogue à celle de l'exemple 1, excepté la composition des monomères (VF₂/VP dans un rapport en poids de 85/15 ou un rapport molaire de 91/9).

30

On a utilisé du VF₂ (1026 g), une solution aqueuse à 5% en poids de 2-propanol (107 g), une solution aqueuse à 40% en poids de VP (445 g) et une émulsion à 2% en poids de IPP (514 ml). On a fait varier la pression de 5,84 à 4,41 MPa. La durée totale de réaction a été de 3 heures et 53 minutes. Le latex filtré pesait 3727 g avec une teneur en matière solide de 8,3% et un pH de 3,2. Le rendement total en polymère a été de 660 g (55%). La vitesse moyenne de polymérisation a été de 31 g/l/h. Les résultats des essais sont représentés ci-dessous :

35

	Température de fusion du	
	copolymère (°C)	166,170 (double pic)
	Chaleur de fusion (J/g)	54
	Absorption d'eau (%)	0,15
5	Corps extractibles à l'eau chaude (%)	0,19
	Rendement de copolymérisation de	
	VP, %	98,7
	Vitesse d'écoulement à l'état fondu,	
	g/10 min, 180°C, 21,6 kg	73
10	Flux d'eau à travers une membrane	
	(140 kPa)	
	initial (ml/cm ² /min)	0,28
	final	0,17
	Solution à 0,1% de Bleu Dextran	
15	(140 kPa)	
	flux (ml/cm ² /min)	0,15
	Rétention, %	80

Les polymères de l'invention offrent un flux d'eau supérieur à celui qui est offert par l'homopolymère de fluorure de vinylidène témoin (résine KYNAR[®] 461) dont les propriétés sont indiquées sur le tableau 2. Ils donnent des membranes de filtration dont la perméabilité à l'eau est renforcée tout en retenant les macromolécules. Du fait que les amides hydrophiles sont liés chimiquement dans tout le polymère, la mouillabilité du polymère dans sa totalité au lieu de sa surface seulement est favorisée. Cela améliore non seulement ses propriétés de filtration, mais améliore également sa compatibilité avec d'autres polymères et des additifs pour polymères qui sont mélangés avec lui.

REVENDICATIONS

1. Copolymère séquentiel hydrophile, caractérisé en ce qu'il comprend environ 70 à 99% en poids d'un polymère de fluorure de vinylidène préformé avec lequel ont réagi environ 1 à 30% en poids d'au moins un amide à non-saturation terminale choisi dans le groupe comprenant des N(alkyle inférieur)-acrylamides, des N,N-di(alkyle inférieur)-acrylamides et la 1-vinyl-2-pyrrolidinone et 0 à environ 29% en poids de méthacrylate d'alkyle inférieur.

2. Polymère suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'il contient environ 1 à 20% en poids de motifs polymériques d'amide et environ 80 à 99% en poids de motifs polymériques de fluorure de vinylidène.

3. Copolymère suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'il contient environ 70 à 90% en poids de motifs polymériques de fluorure de vinylidène, environ 5 à 15% en poids de motifs polymériques d'amide et environ 5 à 15% en poids de motifs polymériques de méthacrylate d'alkyle inférieur.

4. Copolymère suivant l'une des revendications 2 et 3, caractérisé en ce qu'il est sous la forme d'une membrane filtrante.

5. Copolymère suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'il contient environ 80 à 90% en poids de motifs d'homopolymère de fluorure de vinylidène et environ 10 à 20% en poids de motifs de polymère de N,N-diméthylacrylamide.

6. Copolymère suivant la revendication 3, caractérisé en ce que le polymère de fluorure de vinylidène est un homopolymère de fluorure de vinylidène.

7. Procédé de production d'un copolymère séquentiel hydrophile de fluorure de vinylidène et d'un amide à non-saturation terminale, caractérisé en ce qu'il consiste à polymériser du fluorure de vinylidène en émulsion aqueuse en présence d'un initiateur de radicaux

libres pour former un latex de polymère de fluorure de vinylidène puis à ajouter audit latex un supplément d'initiateur de radicaux libres et environ 1 à 30% en poids de monomère, sur la base du poids total de copolymère, 5 ledit monomère comprenant au moins un amide à non-saturation terminale choisi dans le groupe comprenant des N(alkyle inférieur)-acrylamides, des N,N-di(alkyle inférieur)-acrylamides et de la N-vinylpyrrolidinone et à polymériser ledit monomère en présence dudit latex de 10 manière à former un latex de copolymère de fluorure de vinylidène et dudit monomère.

8. Procédé suivant la revendication 7, caractérisé en ce que le monomère renferme jusqu'à environ 29% en poids, sur la base du poids total de copolymère, 15 d'un méthacrylate d'alkyle inférieur de sorte que ledit fluorure de vinylidène est copolymérisé à la fois avec ledit amide et le méthacrylate d'alkyle inférieur.

9. Procédé suivant la revendication 7, caractérisé en ce qu'on ajoute une portion d'environ 1 à 20 20% en poids d'amide, sur la base du poids de polymère.

10. Procédé suivant la revendication 7, caractérisé en ce qu'on ajoute environ 5 à 15% en poids dudit amide et environ 5 à 15% en poids dudit méthacrylate.

11. Procédé suivant la revendication 7, 25 caractérisé en ce qu'il implique la présence d'un agent de transfert de chaîne et d'un agent tensio-actif fluoré.

12. Procédé suivant la revendication 7, caractérisé en ce qu'il est mis en oeuvre à une température d'environ 60 à 95°C et à une pression manométrique 30 d'environ 1,4 à 7 MPa.

13. Procédé de production d'un copolymère séquentiel hydrophile de fluorure de vinylidène et d'un amide à non-saturation terminale, caractérisé en ce qu'il consiste à ajouter rapidement environ 1 à 20%, sur la base 35 du poids total de copolymère, d'au moins un amide à non-

saturation terminale choisi dans le groupe comprenant un N(alkyle inférieur)-acrylamide, un N,N-di(alkyle inférieur)-acrylamide et la N-vinylpyrrolidinone et un initiateur de radicaux libres à un latex d'homopolymère de fluorure de vinylidène préformé et à polymériser ledit amide en présence dudit latex de manière à former un copolymère dudit fluorure de vinylidène et dudit amide.

14. Procédé suivant la revendication 12, caractérisé en ce que l'amide est le N,N-diméthyl-acrylamide.